LABORATORIUM 1

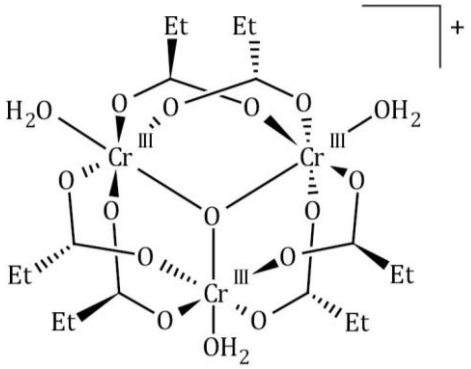
TEORIA WERNERA NA PRZYKŁADZIE IZOMERII WIĄZANIOWEJ KOMPLEKSÓW CHROMU(III)

WPROWADZENIE LITERATUROWE

Nazwa chromu (Cr) wywodzi się z greki i oznacza barwę (*chroma*), co stanowić może nawiązanie do jego wielobarwnych minerałów (np. krokoit, chromit). Chrom może występować na różnych stopniach utlenienia, ale najczęściej spotykane to Cr(III) i Cr(VI). Wszystkie jego naturalne związki zawierają chrom na III stopniu utlenienia, natomiast pochodne kwasu chromowego(VI) są produktem przemysłowym o obszernie opisywanym działaniu toksycznym. Ekspozycja na chrom(VI) kwalifikowana jest jako zawodowy czynnik ryzyka o potwierdzonej kancerogenności.

Zgoła innym profilem działania na organizmy żywe w porównaniu z chromem(VI) cechuje się **chrom(III)**. Od czasów pierwszej wzmianki o jego właściwościach[1] znalazł się na liście bioelementów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. **Chrom(III)** to mikroelement występujący w żywności, biorący udział w wielu procesach metabolicznych i wydalany głównie z moczem. Zdaniem większości naukowców nie jest on jednak niezbędny człowiekowi, a jego korzystne działanie to efekt farmakologiczny. Słuszności tej tezy dowodzi choćby to, że ilość **Cr(III)** w osoczu, strukturach włosa i pocie jest skorelowana z wiekiem,[2] co odróżnia go od większości zanieczyszczeń, które z wiekiem kumulują się w organizmie. U pacjentów poddanych długotrwałemu żywieniu pozajelitowemu odnotowywano objawy niedoboru **chromu(III)** manifestujące się przede wszystkim nietolerancją glukozy, które ustępowały po włączeniu suplementacji tym mikroelementem.[3]

Interesującym związkiem, który odgrywał rolę modelu w badaniach nad przeciwcukrzycowym lekiem zawierającym chrom(III), był trójrdzeniowy kationowy kompleks propionianowy chromu(III) o wzorze $[Cr_3O(prop)_3(OH_2)_3]^+$ (**Rysunek 1**).[4,5] Stwierdzono jednak, że związek ten, podobnie jak i inne związki Cr(III) w warunkach biologicznych utlenia się we krwi do genotoksycznych form zarówno przejściowych Cr(IV), Cr(V) jak i Cr(VI).



Rysunek 1. Kationowy kompleks propionianowy chromu(III).

[1] Schwarz K., Mertz W. Chromium(III) and the glucose tolerance factor. *Arch. Biochem. Biophys.,* **85:**292–295 (1959).

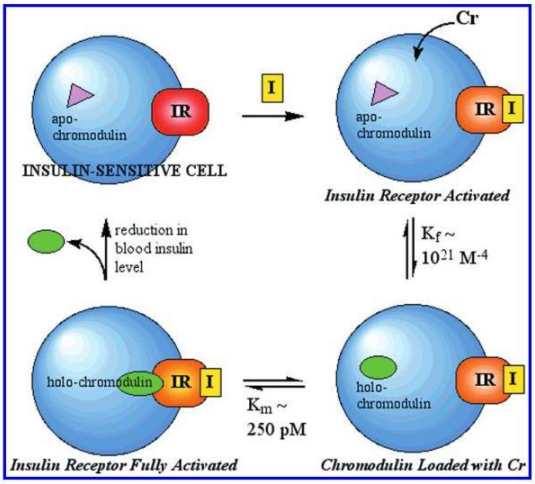
[2] Mertz W. Confirmation: Chromium levels in serum, hair, and sweat decline with age. *Nutr. Rev.* **55**:373–375 (1997).

[3] Vincent J. Chromium: Celebrating 50 years as an essential element? *Dalton Trans.*; **39(16):**3787–3794 (2010).

[4] Harton, A., Terrell, K., Huffman, J.C., MacDonald, C., Beatty, A., Li, S., O'Connor, C.J. Vincent, J.B. Synthesis and characterization of novel oxo-bridged dinuclear and hydroxo-bridged trinuclear chromium(III) assemblies. *Inorg. Chem.,* **36(21):** 4875–4882 (1997).

[5] Staniek H., Krejpcio Z. The effects of tricentric chromium(III) propionate complex supplementation on pregnancy outcome and maternal and foetal mineral status in rat, *Food Chem. Toxicol*. **47(10):**2673-2678 (2009).

Chrom(III) jest również składnikiem metaloenzymów i koenzymem wielu reakcji metabolicznych. Jego aktywną biologicznie formą w ustroju jest niskocząsteczkowa substancja wiążąca **chrom(III)** zwana **chromoduliną**.[6] Wchodzi ona w skład systemu amplifikującego działanie insuliny (**Rysunek 2**).



Rysunek 2. Proponowany mechanizm aktywacji receptora insuliny *IR* przez chromodulinę.

W modelu zaproponowanym przez Vincenta[4] **apochromodulina** (białko bez przyłączonego chromu) magazynowana jest w komórkach wrażliwych na insulinę. Wzrost osoczowego stężenia tego hormonu powoduje zwiększone wiązanie insuliny do receptorów insulinowych (*insulin receptor IR*), wywołując zmianę ich konformacji. W odpowiedzi na działanie insuliny **chrom(III)** zostaje przeniesiony z osocza do wnętrza komórki, gdzie łączy się z apochromoduliną i tworzy formę aktywną tego oligopeptydu – **holochromodulinę**, która po połączeniu z *IR* powoduje zwielokrotnienie sygnału insulinowego. Obniżenie stężenia insuliny we krwi powoduje relaksację konformacji *IR*. Badania Vincenta i Davisa [7] potwierdziły, że **chrom(III)** jest niezbędnym składnikiem opisanego mechanizmu, a apochromodulina bez jego obecności nie jest zdolna do zwiększania aktywności *IR*.

Często stosowaną w laboratoriach chemicznych solą chromu(III) jest uwodniony chlorek chromu(III), który stanowi przykład izomerii hydratacyjnej związków kompleksowych. W roztworze wodnym występuje w trzech postaciach o tym samym wzorze sumarycznym, a każdy z izomerów cechuje inna barwa. Badania spektrofotometryczne wodnych roztworów takich izomerów wykazały wyraźne zmiany w widmach UV-Vis wraz ze wzrostem liczby skoordynowanych jonów chlorkowych. Dla jednego z izomerów hydratacyjnych wykazano również istnienie izomerii geometrycznej (*trans-cis*).
Spośród czynników mających wpływ na proces izomeryzacji największe znaczenie mają stężenie i temperatura. Dla przykładu, wraz ze wzrostem temperatury następuje izomeryzacja kompleksu Cr(III) od formy $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (ciemnozielony) poprzez $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ (jasnozielony) w kierunku $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ (fioletowy). Jedną z metod wykorzystywaną do określenia stechiometrii kompleksów Cr(III) jest pomiar ich przewodnictwa molowego, co przekłada się na ilość zdysocjowanych jonów obecnych w roztworze (im większa ich liczba w roztworze tym przewodnictwo molowe wyższe).

[6] Vincent J.: Recent developments in the biochemistry of chromium(III). *Biol. Trace Elem. Res.* **99(1–3):** 1–16 (2004).
[7] Davis C., Vincent J.: Chromium oligopeptide activates insulin receptor tyrosine kinase activity. *Biochem*. **36:** 4382–4385 (1997).

CEL BADAWCZY

- Ustalenie składu izomerów hydratacyjnych kompleksów chromu(III) na podstawie pomiarów przewodnictwa molowego (Λ_m) ich wodnych roztworów.
- Zbadanie wpływu temperatury i stężenia na proces izomeryzacji kompleksu chromu(III).

MATERIAŁ DO OPANOWANIA: Typy izomerii związków koordynacyjnych; nazewnictwo związków koordynacyjnych; chemia związków chromu; biologiczna rola jonów chromu(III); chromodulina; prawo Kohlrauscha; zastosowania pomiarów kondunktometrycznych; rodzaje przewodnictwa i obliczenia.

PLAN PRACY W LABORATORIUM: w oparciu o szczegółową instrukcję do ćwiczeń przygotować i opisać w formie notatek (indywidualny dziennik laboratoryjny) i tabel odpowiednie obliczenia, reakcje chemiczne, rysunki oraz wyniki uzyskanych pomiarów przeprowadzanych eksperymentów;

ZAPOZNANIE Z SUBSTANCJAMI: narysować w dzienniku laboratoryjnym wzory strukturalne i/lub przestrzenne wszystkich związków, o których mowa w instrukcji do **LABORATORIUM 1**, za wyjątkiem wzorów substancji pomocniczych (nieorganicznych tj. NaOH itp.).

UWAGA: wszystkie notatki zawarte w dzienniku laboratoryjnym należy tak przygotować, aby na ich podstawie można było sporządzić sprawozdanie z przeprowadzonego eksperymentu.

LITERATURA

[1] A. Cygański, „*Podstawy metod elektroanalitycznych*”, Warszawa, WNT, 2004.
[2] Z. Marczenko, J. Minczewski „*Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*”, tom 1 i 2, Warszawa, PWN, 2004.
[3] R. M. Roat-Malone, „*Chemia bionieorganiczna*”, Warszawa, PWN, 2010.
[4] M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski „*Wstęp do chemii koordynacyjnej*”, Warszawa, PWN, 2013.
[5] J. Inczédy, „*Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*”, Warszawa, PWN, 1979.
[6] J. Oszczudłowski, T. Starodub, W. Starodub „*Chemia związków koordynacyjnych*”, PWN, 2017.
[7] J. G. Małecki, „*Chemia koordynacyjna*”, Katowice, 2016.

INSTRUKCJA DO LABORATORIUM 1

TEORIA WERNERA NA PRZYKŁADZIE IZOMERII WIĄZANIOWEJ KOMPLEKSÓW CHROMU(III)

WPROWADZENIE

Pomiar konduktometryczny

1. Przed każdym pomiarem przepłukać czujnik konduktometryczny wodą destylowaną i osuszyć ręcznikiem papierowym.
2. Przed każdym pomiarem skalibrować konduktometr starego typu.
3. Zmierzyć przewodnictwo badanego roztworu zwracając uwagę na utrzymywanie jednakowego poziomu zanurzenia czujnika konduktometrycznego przy wykonywaniu pomiarów.
4. Po wykonanym pomiarze ponownie przepłukać czujnik konduktometryczny wodą destylowaną i osuszyć ręcznikiem papierowym.

Termostatowanie próbek

1. Przed przystąpieniem do pomiarów sprawdzić czy w termostacie jest woda destylowana.
2. Przygotować specjalne obciążniki do kolb.
3. Włączyć termostat do prądu i ustawić odpowiednią temperaturę za pomocą przycisków znajdujących się na panelu.
4. Po skończonym eksperymencie ustawić temperaturę na 20 °C i poczekać do momentu ustabilizowania się temperatury.
5. Wyłączyć przyciski na panelu urządzenia i odłączyć termostat od źródła prądu.

ĆWICZENIE 1. WPŁYW TEMPERATURY

1. Nastawić termostat na temperaturę około 40 °C.
2. Zmierzyć przewodnictwo właściwe wody w temperaturze pokojowej.
3. Sporządzić w kolbie miarowej 100 mL wodnego 0,2 M roztworu soli stosując stały $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Kolejno przelać zawartość kolby do wysokiej zlewki (50 mL).
4. Za pomocą konduktometru zmierzyć przewodnictwo właściwe roztworu soli w temperaturze pokojowej.
5. Po wykonanym pomiarze zawartość zlewki ponownie przelać do kolby miarowej i dokładnie wymieszać. Kolejno umieścić kolbę w termostacie nastawionym na 40 °C i od momentu osiągnięcia danej temperatury termostatować próbkę przez 15 minut.
6. Po tym czasie wyciągnąć kolbkę z termostatu, ustawić na panelu kolejną temperaturę, a kolbę z próbką szybko ochłodzić (łaźnia z lodem lub lodówka) do temperatury pokojowej. Ponownie przelać zawartość kolby do wysokiej zlewki (50 mL) i ponownie zmierzyć przewodnictwo właściwe roztworu.
7. Czynności opisane w punktach 5 - 6 powtarzać z gradientem 10 °C do temperatury 70 °C, a otrzymane wyniki zapisać w **Tabeli 1**.

ĆWICZENIE 2. WPŁYW STĘŻENIA

1. W kolbie miarowej o pojemności 100 mL przygotować 0,2 M wodny roztwór soli chromu(III) wykorzystując stały $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (roztwór podstawowy RP). Po dokładnym wymieszaniu zawartości kolby cały roztwór przelać ostrożnie do zlewki o pojemności 250 mL.

2. Do dziesięciu odpowiednio ponumerowanych kolb miarowych o pojemności 50 mL odmierzyć za pomocą tego samego cylindra (lub pipety) odpowiednio po: 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 7; 10; 15; 20 i 30 mL roztworu podstawowego (RP) przygotowanego w punkcie 1.

3. Każdy otrzymany roztwór uzupełnić wodą destylowaną do kreski kalibracyjnej uzyskując w ten sposób dziesięć roztworów wzorcowych. Obliczyć ich stężenia molowe, a wyniki zapisać w **Tabeli 2**.

4. Każdy roztwór wzorcowy przelewać kolejno do zlewki o pojemności 50 mL (po pomiarze roztwór wlać ponownie do kolby) i zmierzyć jego przewodnictwo właściwe. **Pomiary należy rozpocząć od roztworu o najmniejszym stężeniu i skończyć na najbardziej stężonym**, bez przemywania naczynka pomiarowego (zlewka 50 mL) pomiędzy kolejnymi pomiarami.

5. Po skończonych pomiarach naczynie pomiarowe i sondę konduktometryczną przepłukać wodą i osuszyć.

RAPORT Z LABORATORIUM 1

GRUPA LABORATORYJNA: ……
PROWADZĄCY: ……
IMIĘ I NAZWISKO 1: ……
IMIĘ I NAZWISKO 2: ……
DATA: ……

Przygotowanie roztworów

Podać obliczenia masy naważki potrzebnej do sporządzenia 0,2 M wodnego roztworu soli Cr(III) przygotowanej ze stałego $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Obliczyć rzeczywiste stężenie roztworu podstawowego.

ĆWICZENIE 1. WPŁYW TEMPERATURY

Uzupełnij:

Tabela 1. Wartości doświadczalne przewodnictwa właściwego (Λ_{rzecz}) i molowego (Λ_m) dla badanego izomeru w różnych temperaturach.

Temperatura [K]	Barwa izomeru	Λ_{pom} [$\mu S \cdot cm^{-1}$]	Λ_{rzecz} [$\mu S \cdot cm^{-1}$]*	Λ_m [$\mu S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$]**
298				
313				
323				
333				
343				

*przewodnictwo właściwe $\Lambda_{rzecz.}$ wyznaczyć ze wzoru:

$$\Lambda_{rzecz} = \Lambda_{pom} - \Lambda_{wody} \; [\mu S \cdot cm^{-1}]$$

**otrzymane rzeczywiste wartości przewodnictwa właściwego wykorzystać do obliczenia przewodnictwa molowego Λ_m korzystając ze wzoru:

$$\Lambda_m = 1000 \, \Lambda_{rzecz} / c \; [\mu S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}]$$

gdzie:
c – stężenie otrzymanego roztworu [$mol \cdot dm^{-3}$]
$\Lambda_{rzecz.}$ – przewodnictwo właściwe [$\mu S \cdot cm^{-1}$]

ĆWICZENIE 2. WPŁYW STĘŻENIA

Uzupełnij:

Tabela 2. Wartości doświadczalne przewodnictwa właściwego (Λ_{rzecz}) i molowego (Λ_m) dla różnych stężeń badanego izomeru.

Lp.	c [M]	$(c)^{1/2}$	Λ_{pom} [$\mu S \cdot cm^{-1}$]	Λ_{rzecz} [$\mu S \cdot cm^{-1}$]	Λ_m [$\mu S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$]
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					
8.					
9.					
10.					

Wykonać poniższe polecenia:

1. Na podstawie analizy danych zawartych w **Tabeli 1** zaproponować wzory strukturalne i nazwy odpowiednich izomerów trwałych w danych temperaturach uzasadniając wybór.
2. Na podstawie wyników pomiarów zawartych w **Tabeli 2**, sporządzić wykresy kalibracyjne ilustrujące zależność przewodnictwa właściwego (Λ_{rzecz}) (wykres 1) i przewodnictwa molowego (Λ_m) (wykres 2) od stężenia kompleksu: $\Lambda_i = f(c)$. Na otrzymanych wykresach zaznaczyć (innym kolorem) wartość przewodnictwa roztworu podstawowego (0,2 M). Porównać obie zależności i zinterpretować otrzymane wyniki.
3. Wykreślić zależność przewodnictwa molowego (Λ_m) od $(c)^{1/2}$ badanych roztworów i na uzyskanym wykresie (dane z **Tabeli 2**) wyznaczyć przez ekstrapolację graficzną wartość granicznego przewodnictwa molowego (Λ_m^0) dla analizowanego izomeru.
4. W oparciu o prawo Kohlrauscha wyznaczyć graniczne przewodnictwo molowe (Λ_m^0) dla badanego izomeru.
5. Porównać wartości Λ_m^0 badanego izomeru wyznaczone z dwóch zależności (wyznaczanych w pkt. 3 i 4).